

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C10L 1/22, C10M 133/54, 133/58, 133/04, 133/38, C10L 10/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/24231 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Oktober 1994 (27.10.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01113		D-67061 Ludwigshafen (DE). GUENTHER, Wolfgang [DE/DE]; Hauptstrasse 9, D-67582 Mettenheim (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 1994 (11.04.94)		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
(30) Prioritätsdaten: P 43 13 088.7 22. April 1993 (22.04.93) DE		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MUELLER, Hans-Joachim [DE/DE]; Pfortmuellerstrasse 52, D-67269 Gruenstadt (DE). MARCZINKE, Bernd, Lothar [DE/DE]; Wormser Landstrasse 17, D-67346 Speyer (DE). KLIMESCH, Roger [DE/DE]; Georg-Froeba-Strasse 43, D-64665 Alsbach-Hähnlein (DE). ROEPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). FRANZ, Lothar [DE/DE]; Pfalzring 198, D-67112 Mutterstadt (DE). SCHREYER, Peter [DE/DE]; Staffelprankelweg 3, D-69469 Weinheim (DE). THOMAS, Juergen [DE/DE]; Merowinger Strasse 5, D-67136 Fussgoenheim (DE). MOHR, Juergen [DE/DE]; Hochgewanne 48, D-67269 Gruenstadt (DE). OPPENLAENDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23,		

(54) Title: POLY-1-N-ALKENE AMINES AND MOTOR FUEL AND LUBRICANT COMPOSITIONS CONTAINING THEM

(54) Bezeichnung: POLY-1-N-ALKENAMINE UND DIESE ENTHALTENDE KRAFT- UND SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN

(57) Abstract

Motor fuel and lubricant compositions that contain a poly-1-n alkene amine as additive.

(57) Zusammenfassung

Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, die ein Poly-1-n-alkenamin als Additiv enthalten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Poly-1-n-alkenamine und diese enthaltende Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Poly-1-n-alkenamine sowie Kraft- und Schmierstoffzusammensetzungen, die Poly-1-n-alkenamine enthalten.

10 Polybutenylamine und deren Verwendung als Kraftstoff- und Schmierstoffadditive sind schon sehr lange bekannt und beispielsweise in der US-A-3 275 554 und der DE-A-2 125 039 beschrieben.

15 Die Polybutenylamine des Standes der Technik werden durch Halogenierung von Polybutenen und Umsetzung der Halogenide mit Aminen hergestellt. Bei der Herstellung dieser Produkte entsteht ionogenes Halogen, das möglichst weitgehend entfernt werden muß.

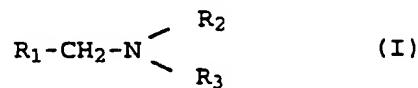
20 Es hat daher im Stand der Technik nicht an Versuchen gefehlt, die bekannten Produkte zu verbessern, zumal die Beseitigung des ionogenen Halogens nicht nur aufwendige Maßnahmen erfordert, sondern auch in den Umsetzungsprodukten stets beachtliche Halogenmengen verbleiben, vgl. DE-A-2 245 918.

25 Aus der EP 244 616 B1 sind Polyisobutenamine bekannt, die als Kraft- und Schmierstoffadditive hervorragend geeignet sind. Die zur Herstellung dieser Additive erforderlichen Polyisobutene sind jedoch bereits aufgrund des lediglich durch aufwendige Verfahren verfügbaren Ausgangsprodukts Isobuten nur schwer zugänglich.

30 Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die die Ablagerungen im Einlaßsystem von Ottomotoren verhindern, eine besonders gute Dispersantwirkung aufweisen und zudem technisch 35 leicht zugänglich sind.

Diese Aufgabe wird gelöst mit einer Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I enthält

40



45

worin

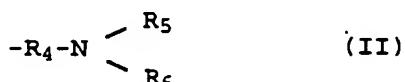
2

R₁ einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest bedeutet und

5 R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclyreste stehen, oder gemeinsam mit 10 dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung enthaltend mindestens ein 15 Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I zur Verfügung gestellt, in der R₁ die oben angegebene Bedeutung hat und worin R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

20



25

worin

R₄ für einen Alkylenrest steht und

30 R₅ und R₆, die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Hydroxyalkyl stehen oder einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

35



worin die Reste R₄ jeweils gleich oder verschieden sind und 40 die Reste R₅ jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste R₄, R₅ und R₆ die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, und m für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht, oder einen Polyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

45



5

worin die Reste R_4 jeweils gleich oder verschieden sein können und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für C_1-C_6 -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

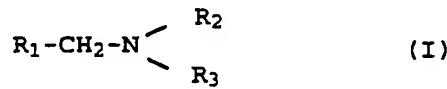
10

bedeuten, oder worin R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest, Pyridylrest, Piperidylrest, Pyrrolylrest, Pyrimidinylrest, Pyrrolinylrest, Pyrrolidinylrest, Pyrazinylrest oder Pyridazinylrest darstellen.

15

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, zur Verfügung gestellt,

25

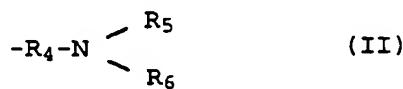


worin

R_1 einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-alkenrest mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen darstellt, und

R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, Phenyl, Naphthyl, C_1-C_{10} -Hydroxyalkyl, einen Aminoalkenrest der allgemeinen Formel II

40



worin R_4 für einen C_2-C_{10} -Alkylenrest steht und

R_5 und R_6 , die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder C_1-C_{10} -Hydroxyalkyl stehen,

4

einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

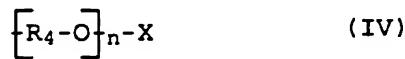
5



worin die Reste R_4 jeweils gleich oder verschieden sind,
 die Reste R_5 jeweils gleich oder verschieden sind,
 10 die Reste R_4 , R_5 und R_6 die vorstehenden Bedeutungen besitzen
 und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt, oder

einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

15

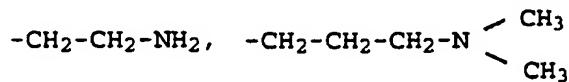


20 worin die Reste R_4 jeweils gleich oder verschieden sind und
 die vorstehende Bedeutung besitzen, X für C_1-C_6 -Alkyl oder H
 steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

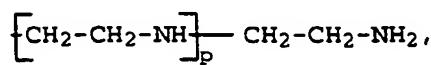
bedeuten, oder worin R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an
 25 das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest darstellen.

Nach einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform wird
 eine Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, enthaltend minde-
 stens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I zur Verfü-
 30 gung gestellt, worin der Rest R_1 einen von einem oder mehreren
 1-n-Alkenen mit 3-4 Kohlenstoffatomen und 0-40 Gew.-% Ethen abge-
 leiteten Poly-1-n-alkenrest, insbesondere mit 32 bis 200 Kohlen-
 stoffatomen, darstellt, und R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind
 und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl,
 35 sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Phenyl

40



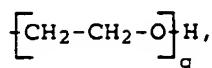
45



5

worin p für eine ganze Zahl von 1 bis 7, insbesondere 1 bis 3, steht.

5



worin q für eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 steht, bedeuten,
10 oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind,
einen Morpholinylrest darstellen.

Besonders zweckmäßig sind Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen
15 Formel I, das erhältlich ist durch Polymerisation von 1-n-Alkenen in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators der allgemeinen Formel V

 $\text{Cp}_m\text{MX}_n\text{Y}_r$

V

20

in der Cp ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienring, M ein Übergangsmetall der 4 b-Gruppe, X Wasserstoff oder ein C₁-C₆-Alkylrest und Y ein Halogen bedeuten und worin m=1-3, n=0-3 sowie r=0-3 und m+n+r der Wertigkeit von M entsprechen,
25 anschließender Hydroformylierung des gebildeten Poly-1-n-alkens und hydrierender Aminierung des hydroformylierten Reaktionsprodukts.

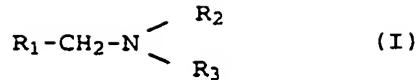
Besonders bevorzugt sind Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, enthaltend ein Poly-1-n-alkenamin I, worin sich R₁ von einem
30 Polypropen oder einem Ethen-1-Buten-Copolymeren ableitet.

Sofern es sich bei der Erfindung um eine Kraftstoffzusammensetzung, insbesondere um einen Kraftstoff für Verbrennungsmotoren,
35 handelt, kann das Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I beispielsweise in einer Menge von 10-5000 mg/kg, insbesondere 100-800 mg/kg Kraftstoff vorliegen.

In der erfindungsgemäßen Schmierstoffzusammensetzung kann das
40 Poly-1-n-alkenamin beispielsweise in einer Menge von 0,5-5 Gew.-%, insbesondere 1-3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorliegen.

Die Erfindung betrifft auch Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen
45 Formel I

6



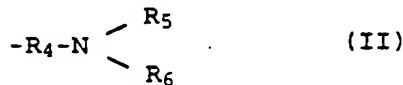
5

worin R_1 einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen, insbesondere einen von Propen oder einem Ethen/1-Buten-Gemisch, abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest bedeutet und

10

R_2 und R_3 , die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Hydroxyalkyl, einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

15



20

worin

R_4 für einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylenrest und R_5 und R_6 , die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Hydroxyalkyl stehen, einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

25



30

worin die Reste R_4 jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste R_5 jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste R_4 , R_5 und R_6 die vorstehenden Bedeutungen besitzen und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt, oder einen Polyoxalkylenrest der allgemeinen Formel IV

35



40

worin die Reste R_4 jeweils gleich oder verschieden sind und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

45

7

bedeuten, oder worin R₂ und R₃ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

5 Die Erfindung betrifft schließlich noch die Verwendung der Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen Formel I, worin R₁, R₂ und R₃ die oben angegebenen Bedeutungen haben, als Additive in Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere für Verbrennungsmotoren.

10

Die Verbindungen der allgemeinen Formel I lassen sich beispielsweise dadurch herstellen, daß man zunächst 1-n-Alkene in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators der allgemeinen Formel V

15 Cp_mMX_nY_r V

in der Cp eine unsubstituierte Cyclopentadienyl-Einheit und/oder eine Mono-C₁- bis C₄-alkyl-cyclopentadienyl-Einheit, M ein Zirkonium- oder Hafniumatom ist und in der die Liganden X für Hydrid- und/oder Halogenionen und /oder eine Methylgruppe stehen, und in Gegenwart eines Aluminoxan-Cokatalysators polymerisiert, dabei den Katalysator bezüglich des Aluminoxan-Cokatalysators in einem Mengenverhältnis einsetzt, das einem M/Al-Atomverhältnis von 1:250 bis 1:1000 entspricht, und Temperaturen von 50 bis 110°C 25 und einen Druck von 30 bis 100 bar anwendet.

Bei den Katalysatoren V handelt es sich um sogenannte Zirkonocene und Hafnocene, mithin um Komplexe des vierwertigen Zirkoniums und Hafniums, bei denen das Metallatom M sandwichartig zwischen zwei 30 unsubstituierten und/oder C₁-bis C₄-Monoalkyl-substituierte Cyclopentadienyl-Gruppen Cp gebunden ist, wobei die restlichen Valenzen des Zentralatoms M durch Hydrid- und/oder Halogenionen und/ oder durch Methylgruppen abgesättigt sind. Besonders bevorzugt werden solche Zirkonocen- und Hafnocenkatalysatoren im erfundensgemäßen Verfahren verwendet, deren Cyclopentydienyl-Gruppen unsubstituiert sind. Als Halogenionen können sowohl Fluor-, Chlor-, Brom- und/oder Jodanionen an das Metallatom gebunden sein.

40 Beispiele für geeignete Katalysatoren sind:

Cp₂ZrF₂, Cp₂ZrCl₂, Cp₂ZrCl₂, Cp₂ZrJ₂, Cp₂ZrCl, Cp₂Zr(CH₃)Cl, Cp₂Zr(CH₃)₂, Cp₂HfF₂, Cp₂HfCl₂, Cp₂HfBr₂, Cp₂HfJ₂, Cp₂HfHCl, Cp₂Hf(CH₃)Cl, Cp₂Hf(CH₃)₂.

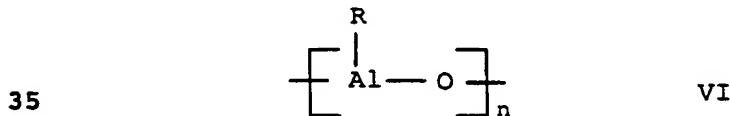
45

8

Zweckmäßigerweise wird bei der Oligomerisierung nur ein Katalysator eingesetzt, es ist aber auch möglich, Mischungen verschiedener Katalysatoren zu verwenden. Bevorzugte Liganden X sind Chlorid, Hydrid und die Methylgruppe, als Zentralatom M wird für 5 die Katalysatoren V Zirkonium besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt wird Zirkonocenchlorid der Formel Cp_2ZrCl_2 als Katalysator benutzt, dessen Cyclopentadienylgruppen unsubstituiert sind.

Die Katalysatoren können auf einfache Weise nach bekannten Verfahren, z.B. nach Brauer (Hrsg.): Handbuch der Präparativen, Anorganischen Chemie, Band 2, 3. Auflage, Seite 1395 bis 1397, Enke, Stuttgart 1978 synthetisiert werden.

Als Cokatalysatoren werden aluminiumorganische Verbindungen, vorzugsweise Aluminoxane verwendet. Aluminoxane bilden sich bei der partiellen Hydrolyse aluminiumorganischer Verbindungen, beispielsweise solcher der allgemeinen Formeln AlR_3 , AlR_2Y und $Al_2R_3Y_3$, in denen die Reste R z.B. für C_1 - bis C_{10} -Alkylgruppen, vorzugsweise C_1 - bis C_5 -Alkylgruppen, für C_3 - bis C_{10} -Cycloalkylgruppen, C_7 - bis C_{12} -Aralkyl- oder Alkarylgruppen und/oder eine Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen können und in denen Y ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chlor- oder Bromatom, oder eine C_1 - bis C_{10} -Alkoxygruppe, vorzugsweise eine Methoxy- oder Ethoxygruppe, sein kann. Die partielle Hydrolyse 25 derartiger aluminiumorganischer Verbindungen kann nach verschiedenerlei Verfahren, z.B. nach dem Verfahren der DE-A 3 240 383 oder nach dem in EP-A 268 214 angegebenen, erfolgen. Die dabei entstehenden, sauerstoffhaltigen Aluminoxane sind im allgemeinen keine einheitlichen Verbindungen, sondern Oligomerengemische der 30 allgemeinen Formel VI



in der in der Regel n eine Zahl von 6 bis 20 ist und R die oben genannte Bedeutung hat. Werden aluminiumorganische Verbindungen 40 mit verschiedenen Resten R oder Gemische aluminiumorganischer Verbindungen mit unterschiedlichen Resten R hydrolysiert, so entstehen Aluminoxane mit verschiedenerlei Resten R, die ebenfalls als Cokatalysator eingesetzt werden können. Zweckmäßigerweise werden allerdings Aluminoxane als Cokatalysatoren benutzt. Als 45 bevorzugtes Alumoxan dient Methylaluminoxan. Da die als Cokatalysatoren verwendeten Aluminoxane, bedingt durch ihre Herstellungsweise, keine einheitlichen Verbindungen sind, wird im fol-

genden die Molarität von Aluminioxanlösungen auf deren Aluminiumgehalt bezogen.

Zur Polymerisierung wird der Katalysator bezüglich des Cokatalysators in einer Menge eingesetzt, die einem M/Al-Atomverhältnis von im allgemeinen 1:250 bis 1:1000, vorzugsweise von 1:300 bis 1:600 und besonders von 1:400 bis 1:500 entspricht.

Die Polymerisierung des 1-n-Alkens wird vorteilhaft in flüssiger Phase und in einem Lösungsmittel, zweckmäßigerweise unter Verwendung geringer Mengen eines Lösungsmittels, vorzugsweise eines aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffes, wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Cumol, Naphthalin, Tetralin, Hexan, Heptan, Octan, Isooctan, Nonan, Decan, Dodecan, Cyclohexan, Decalin, Petrolether oder Ligroin vorgenommen. Als besonders bevorzugte Lösungsmittel werden Toluol und Xylol verwendet. In diesem Verfahren werden Lösungsmittel/1-n-Alken-Volumenverhältnisse von im allgemeinen 1:20 bis 1:500, vorzugsweise von 1:30 bis 1:200 und besonders bevorzugt von 1:40 bis 1:100 eingestellt, wobei sich das Volumen des 1-n-Alkens auf dessen Volumen beim jeweils angewandten Druck bezieht. Unter den angewandten Bedingungen ist das 1-n-Alken flüssig.

Die Polymerisierung wird im allgemeinen bei Temperaturen von 50 bis 110°C, besonders bevorzugt bei 60 bis 90°C und bei einem Druck von 30 bis 100, vorzugsweise von 30 bis 50 bar ausgeführt. Das Metallocen/1-n-Alken-Verhältnis ist in der Regel nicht kritisch für das Verfahren, zweckmäßigerweise werden allerdings Metallocen/1-n-Alken-Molverhältnisse von 1:50 bis 1:250000, vorzugsweise von 1:70 bis 1:200000 und insbesondere von 1:90 bis 1:190000 angewandt.

Das Polymerisations-Verfahren kann sowohl chargenweise, z.B. in Röhrautoklaven, oder kontinuierlich, beispielsweise in Rohrreaktoren, durchgeführt werden. Nach der Abtrennung des Katalysators durch Destillation der Produkte oder durch dessen Hydrolyse und anschließende Filtration der ausgefallenen Feststoffe wird das Reaktionsgemisch zweckmäßigerweise destillativ, gewünschtenfalls bei verminderterem Druck, aufgearbeitet.

40

Das bei diesem Verfahren bevorzugt als Rohstoff verwendete Propen kann aus vielerlei Quellen stammen, z.B. von Crack-Gasen, beispielsweise aus Steamcrackern. Ebenso kann Propen verwendet werden, wie es z.B. bei der Propandehydrierung gebildet wird. Der Einsatz von Propen kann in gereinigter Form erfolgen, es kann allerdings auch in Gemischen mit anderen Kohlenwasserstoffen, die

10

sich unter den Bedingungen der Umsetzung inert verhalten, eingesetzt werden.

Das Polymerisations-Verfahren ermöglicht die selektive Herstellung von Poly-1-n-alkenen mit endständigen Doppelbindungen, insbesondere die selektive Herstellung von Propenpolymeren mit hohen Produktivitäten.

Die Poly-1-n-alkene, insbesondere die Copolymeren aus Ethen und 10 1-n-Alkenen, lassen sich auch nach anderen bekannten Verfahren herstellen, wie sie z.B. in der EP 0441 548 A1 beschrieben sind. Auch hier wird ein Metallocen-Katalysator in Kombination mit einem Aluminoxan eingesetzt. Als Metallocene werden hierbei ebenfalls Cyclopentadienyl-Übergangsmetall-Verbindungen der Formel V 15 verwendet, wobei als Übergangsmetalle Ti, Zr und Hf bevorzugt sind.

Die so hergestellten Poly-1-n-alkene werden anschließend, gegebenenfalls nach vorheriger Destillation, in an sich bekannter Weise 20 hydroformyliert. Dabei werden die Poly-1-n-alkene mit einem Rhodium- oder Kobaltkatalysator in Gegenwart von CO und H₂ bei Temperaturen zwischen 80 und 200°C und CO/H₂-Drucken von bis zu 600 bar hydroformyliert.

25 Anschließend wird das Reaktionsprodukt (Oxoprodukt) hydrierend aminiert. Die Aminierungsreaktion wird zweckmäßigerweise bei Temperaturen von 80-200°C und Drucken bis 600 bar, vorzugsweise 80-300 bar, durchgeführt.

30 Bei der Oxierungs- und Aminierungsreaktion wird zweckmäßigerweise ein geeignetes, inertes Lösungsmittel verwendet, um die Viskosität des Reaktionsgemisches herabzusetzen. Als Lösungsmittel sind vor allem schwefelarme aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe geeignet. Besonders bevorzugt sind aliphatische Lösungsmittel, die frei von Schwefelverbindungen sind 35 und weniger als 1% Aromaten enthalten. Sie haben den Vorteil, daß bei hohen Aminierungstemperaturen keine Hydrierwärme frei und kein Wasserstoff verbraucht wird. Bei der Aminierungs- und Hydroformylierungsreaktion liegt der Lösungsmittelgehalt je nach Viskosität des Polymeren und des Lösungsmittels zwischen 0 und 70 40 Gew.-%. Höhere Verdünnungen sind ebenso unwirtschaftlich wie ein Lösungsmittelaustausch zwischen Oxierung und Aminierung.

Das bei der Hydroformylierung entstehende Oxoprodukt liegt normalerweise als Aldehyd/Alkoholgemisch vor. Es kann als Gemisch weiterverarbeitet oder aus Gründen der Lagerstabilität vorher

11

vollständig hydriert werden. Vollständig hydrierte Produkte sind weniger reaktiv.

Die in den erfindungsgemäßen Kraft- oder Schmierstoffen eingesetzten Poly-1-n-alkenamine enthalten aufgrund ihrer Herstellung kein Halogen und weisen zudem keine ungesättigten Anteile auf, was sie für die Verwendung in Kraft- oder Schmierstoffen besonders geeignet macht.

10 Die erfindungsgemäßen Poly-1-n-alkenamine weisen aufgrund ihrer Struktur sowohl dispergierende als auch Detergenz-Wirkung auf. Das heißt, sie führen als Detergentien zur Reinhaltung von Ventilen und Vergasern bzw. Einspritzsystemen. Als Dispersant tragen sie, über den Brennraum in den Schmiermittelkreislauf des Motors 15 gelangt, zu einer Verbesserung der Schlammdispersierung in Motoröl bei.

Sollen in erster Linie die dispergierenden Eigenschaften der Poly-1-n-alkenamine genutzt werden, so kann man sie auch mit herkömmlichen Detergentien als zusätzlichen Additiven kombinieren.

Als Detergens-Komponente in der Mischung mit den erfindungsgemäßen Stoffen als Dispergatoren kann prinzipiell jedes bekannte der hierfür geeigneten Produkte eingesetzt werden, wie sie z.B. bei 25 J. Falbe, U. Hasserodt, Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, G. Thieme Verlag Stuttgart 1978, S. 221 f. oder bei K. Owen, Gasoline and Diesel Fuel Additives, John Wiley & Sons 1989, S. 23 ff., beschrieben sind.

30 Vorzugsweise verwendet man N-haltige Detergentien, z.B. Verbindungen, die eine Amin- oder Amid-Gruppe enthalten. Insbesondere geeignet sind Polyisobutylamine gemäß EP 0 244 616, Ethylendiamintetraessigsäureamide und/oder -imide gemäß EP 0 188 786 oder Polyetheramine gemäß EP 0 244 725, wobei auf die Definitionen in 35 diesen Literaturstellen Bezug genommen wird. Die dort beschriebenen Produkte verfügen herstellungsbedingt ebenfalls über den Vorteil, chlor- bzw. cloridfrei zu sein.

Soll in erster Linie die Detergens-Wirkung der erfindungsgemäßen 40 Verbindungen genutzt werden, so können diese Stoffe auch mit Trägerölen kombiniert werden. Derartige Trägeröle sind bekannt, insbesondere eignen sich Trägeröle auf Polyglykolbasis, z.B. entsprechende Ether und/oder Ester, wie sie in der US 5 004 478 oder der DE 38 38 918 A1 beschrieben sind. Auch Polyoxyalkylenmonoole 45 mit Kohlenwasserstoffengruppen (US 4 877 416) oder Trägeröle,

12

wie sie in der DE 41 42 241 A1 offenbart sind, können eingesetzt werden.

Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbesondere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z.B. Alkohole wie Methanol, Ethanol, tert.-Butanol sowie Ether, z.B. Methyl-tert.-butylether enthalten. Neben den erfindungsgemäßen zu verwendenden Poly-1-n-alkenaminen enthalten die Kraftstoffe in der Regel noch weitere Zusätze wie Korrosionsinhibitoren, Stabilisatoren, Antioxidantien und/oder weitere Detergentien.

Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze org. Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Die Prüfung der erfindungsgemäßen Poly-1-n-alkenamine bezüglich ihrer Eignung als Ventilreiniger erfolgt mittels Motorentests mit einem 1,2 l Opel-Kadett-Motor.

Beispiele

25 1. Herstellung von Poly-1-n-alkenen

1.1 In einem 2 l-Rührautoklaven wurden 30 ml 1,5 molare Methylaluminoxanlösung in Toluol vorgelegt, 900 ml (13,3 Mol) flüssiges Propen aufkondensiert und auf 60°C erwärmt. Dabei stellte sich ein Druck von 20 bar ein. Anschließend wurden 40,5 mg (0,17 mmol) Zirkonocen (Dicyclopentadienyl-zirkonium-dichlorid), gelöst in 7 ml einer 1,5 molaren Methylaluminoxanlösung in Toluol, zugegeben und während einer Zeitspanne von 60 Minuten oligomerisiert. Das Aluminium/Zirkonium-Atomverhältnis betrug 250:1. Es wurde eine Ausbeute von 590 ml Propenoligomere erhalten. Die Produktivität des Katalysators unter den angewandten Reaktionsbedingungen, ausgedrückt als ml Produkt/g Katalysator x h, betrug 11900. Die gaschromatografische Analyse des Produkts ergab die folgende Zusammensetzung:

Oligomere C₆: 16,3 %
C₉: 24,1 %
C₁₂: 16,5 %
C₁₅: 5,9 %

13

C₁₈: 2,3 %
 \geq C₂₁: 34,9 %

5 Die infrarot- und NMR-spektroskopische Analyse der erhaltenen Produkte belegt, daß ausschließlich Kohlenwasserstoffe mit endständigen Doppelbindungen, die überwiegend in Vinylidengruppen lokalisiert sind, gebildet wurden.

10 Entsprechend Beispiel 1 wurden die Beispiele 2 bis 4 durchgeführt, wobei die in der Tabelle angegebenen unterschiedlichen Aluminium/Zirkonium-Atomverhältnisse angewandt wurden.

15	Bei-spiel	Zirkonocen [mmol]	Methylalumin-oxan [mmol]	Al/Zr-Atom-verhältnis	Produktivität [ml Produkt/g Kat x h]
	1.2	0,17	90	530	14600
	1.3	0,07	30	430	18600
	1.4	0,07	60,5	860	20100

20 Beispiel 1.5

25 In einem 1 l-Röhrautoklaven wurden 30 ml einer 1,5 molaren Methylalumoxanlösung in Toluol vorgelegt, 500 ml (6,3 mol) flüssiges 1-n-Buten aufkondensiert und auf 80°C erwärmt. Dabei stellte sich ein Druck von 13 bar ein. Anschließend wurden 0,1 mol Ethylen zudosiert. Nach Zugabe von 28 mg (0,096 mmol) Zirkonocen wurde 30 Minuten oligomerisiert.

30 Es wurden 551 ml Buten-Ethylen-Oligomerisat isoliert.

2. Hydroformylierung

2.1 Das gemäß Beispiel 1.1 hergestellte Propen-Oligomerisat 35 wurde destilliert und die Fraktion \geq C₂₁ wurde ohne Lösungsmittel bei zwei verschiedenen Temperaturen (120 und 160°C) bei 280 bar oxidiert.

Ausgangsprodukt
40 Iod-Zahl: 49 g Iod/100 g

45

14

A) Hochdruck-Oxierung bei 120°C

5 Eine Lösung von 4,5 g 85 %igem Cobaltcarbonyl in 700 g Polypropen [0,18 % Cobalt] wurde in einem 2,5 l Hubröhrautoklaven 5 Stunden bei 120 °C/280 bar CO/H₂ zur Reaktion gebracht. Zur Abtrennung des Cobaltkatalysators wurde das Reaktionsgemisch nach Entspannen mit dem gleichen Volumen einer 10 %igen Essigsäurelösung bei 90 bis 95°C unter Durchleiten von Luft eine Stunde gerührt
10 und die cobalthaltige wäßrige Phase abgetrennt.

Das Oxo-Produkt wies folgende Kennzahlen auf:

15 Iod-Zahl: 8,6 g Iod/100 g
CO-Zahl: 67 mg KOH/g
OH-Zahl : 1 mg KOH/g

Umsatz : 80 %
Ausbeute : 85,5 % (säulenchromatographisch bestimmt)

B) Hochdruck-Oxierung bei 160°C

Versuchsausführung wie A

25 Kennzahlen von Oxo-Prod.:

Iod-Zahl 0,1

30 CO-Zahl 2,5 sauer heiß
CO-Zahl 2,5 kalt alkalisch
OH-Zahl 40

Umsatz 99,8 %

35 2.2 Das gemäß Beispiel 1.5 hergestellte Buten-Ethylen-Oligomerisat wurde diskontinuierlich mit Cobalt unter folgenden Bedingungen hydroformyliert:

40 Das Ausgangsprodukt [Iod-Zahl 53] wurde als 30 %ige Lösung in Toluol eingesetzt.

45 App.: 2,5 l Hubröhrautoklav
Temp.: 160°C
Druck: 260-280 bar CO/H₂ 1:1
Cobalt: 0,18 % im Feed
Cobalt als: Carbonyl
Zeit: 5 Stunden

15

5 Zur Abtrennung des Cobaltkatalysators wurde das Reaktionsgemisch nach Entspannen mit dem gleichen Volumen einer 10 %igen Essigsäurelösung bei 90 bis 95°C unter Durchleiten von Luft eine Stunde gerührt und die cobalthaltige Phase abgetrennt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

	% a) Ausbeute	% Umsatz	Iod-Zahl	CO-Zahl	OH-Zahl	Säure-Zahl
10	96	98,7	0,7	15	55	1,2

a) säulenchromatographisch bestimmt

3. Aminierung

15 3.1 400 g des Hydroformylierungsproduktes nach Beispiel 2.1A wurden im Röhrautoklaven mit 760 ml NH₃ (flüssig) und 75 g Raney-Nickel versetzt und bei 280 bar H₂-Druck 4 h auf 180°C erhitzt. Nach Filtration wies das Produkt folgende Kennzahlen auf:

Aminzahl:	60,5
sek. und tert. Aminzahl:	1,6
OH-Zahl:	7,7

25 3.2 300 g des Hydroformylierungsproduktes nach Beispiel 2.1A wurden im Röhrautoklaven mit 40 g Diethylentriamin, 150 g Cyclohexan und 50 g Raney-Nickel bei 280 bar H₂-Druck 4 h auf 180°C erhitzt. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels 30 wies der Rückstand folgende Kennzahlen auf:

Aminzahl:	115,0
sek. und tert. Aminzahl:	44,6
OH-Zahl:	6,1

35 4. Motorversuche
Die Motorversuche wurden in einem Opel-Kadett 1,2 l Motor durchgeführt. Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleifrei.

	Additiv	Dosierung	Einlaßventilablagerung in mg			
			Ventile	1	2	3
40	Polypropylen-amin nach Beispiel 3.1	800 ppm		0	0	0
45	Grundwert ohne Additiv			830	384	338
						750

16

Es zeigt sich somit, daß die erfindungsgemäßen Polyalkenamine eine ausgezeichnete Wirkung als Detergens aufweisen.

5. Tüpfeltest**5**

Es wurde eine 3 gew.-%ige Mischung des Polypropylenamines nach Beispiel 3.1 mit einer Rußdispersion in einem Mineralöl durch Erhitzen auf 50°C für 1 h hergestellt. Die so erhaltene Dispersion wurde auf einem Filterpapier wie ein Chromatogramm entwickelt. Verglichen wird die Fläche von reinem Öl und verteiltem Ruß (Testbeschreibung: "Les Huiles pour Moteurs et le Fraissage des Moteurs", A. Schilling, Vol. 1, S. 89f, 1962)

10**Additivgehalt der Rußdispersion Flächenanteile Ruß****15**

	[Gew.-%]	[%]
0		22
3		45

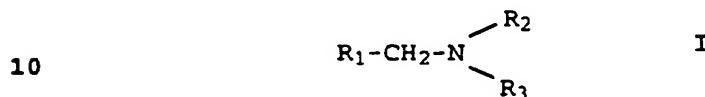
20

Der Versuch zeigt deutlich die dispergierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Poly-1-n-alkenamine.

25**30****35****40****45**

Patentansprüche

1. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I enthält



worin

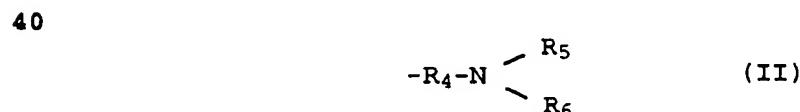
15 R₁ einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest bedeutet und

20 R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sein können, für Wasserstoff, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste, primäre oder sekundäre, aromatische oder aliphatische Aminoalkylenreste oder Polyaminoalkylenreste, Polyoxyalkylenreste, Heteroaryl- oder Heterocyclreste
25 stehen können, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

2. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1,
30 enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, worin R₁ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzt und

35 R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Hydroxyalkyl,

einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II



18

worin R₄ für einen Alkylenrest steht und

R₅ und R₆, die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Hydroxyalkyl,

5

einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

10



15

worin die Reste R₄ jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste R₅ jeweils gleich oder verschieden sind und die Reste R₄, R₅ und R₆ die zuvor genannten Bedeutungen besitzen, und m für eine ganze Zahl von 1 bis 7 steht,

oder einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

20



25

worin die Reste R₄ jeweils gleich oder verschieden sein können und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für C₁-C₆-Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

30

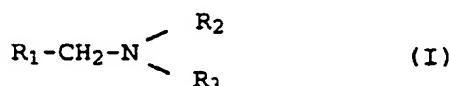
bedeuten,

oder worin R₂ und R₃ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest, Pyridylrest, Piperidylrest, Pyrrolylrest, Pyrimidinylrest, Pyrrolinylrest, Pyrrolidinylrest, Pyrazinylrest oder Pyridazinylrest darstellen.

35

3. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I

40



45

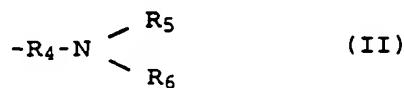
19

worin

5 R₁ einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-Alkenrest mit 20 bis 400 Kohlenstoffatomen darstellt, und

10 R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sind, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, Phenyl, Naphthyl, C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl,

15 einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II



15

worin

20 R₄ für einen C₂-C₁₀-Alkylenrest steht und

25 R₅ und R₆, die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl stehen,

30 einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III



30

worin

35 die Reste R₄ jeweils gleich oder verschieden sind,
 die Reste R₅ jeweils gleich oder verschieden sind,
 die Reste R₄, R₅ und R₆ die vorstehenden Bedeutungen
 besitzen und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt,
 oder

40 einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV



45

20

worin die Reste R₄ jeweils gleich oder verschieden sind und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für C₁-C₆-Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt.

5

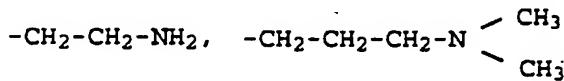
bedeuten, oder worin R₂ und R₃ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest darstellen.

10 4. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 3, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, worin der Rest R₁ einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen und 0 bis 40 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest darstellt, und

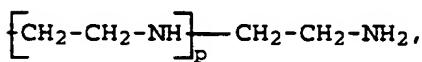
15

R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Phenyl,

20



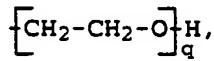
25



30

worin p für eine ganze Zahl von 1 bis 7, insbesondere 1 bis 3, steht,

35



40

worin q für eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 steht, bedeuten, oder gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinylrest darstellen.

45

5. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, enthaltend mindestens ein Poly-1-n-alkenamin der allgemeinen Formel I, worin der Rest R₁ einen von Propen oder einen von einem Ethen/1-n-Buten-Gemisch abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest darstellt.

21

6. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Poly-1-n-alkenamin erhältlich ist durch

5 a) Polymerisation von 1-n-Alkenen in Gegenwart eines Metallocen-Katalysators der allgemeinen Formel V



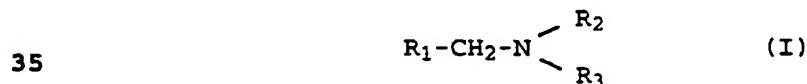
10 in der Cp ein gegebenenfalls substituierter Cyclopentadienring, M ein Übergangsmetall der 4 b-Gruppe, X Wasserstoff oder ein C₁-C₆-Alkylrest und Y ein Halogen bedeuten und worin m=1-3, n=0-3 sowie r=0-3 und m+n+r der Wertigkeit von M entsprechen,

15 b) anschließende Hydroformylierung des Poly-1-n-alkens und
c) hydrierende Aminierung des Reaktionsprodukts aus dem Reaktionsschritt b).

20 7. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Poly-1-n-alkenamin in einer Menge von 10 bis 5000 ppm, insbesondere 100 bis 800 ppm, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

25 8. Schmierstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Poly-1-n-alkenamin in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthält.

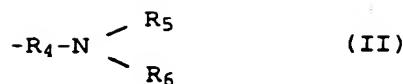
30 9. Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen Formel I



worin R₁ einen von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3-6 Kohlenstoffatomen und 0-50 Gew.-% Ethen abgeleiteten Poly-1-n-alkenrest bedeutet und

40 R₂ und R₃, die gleich oder verschieden sind,
Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, Phenyl, Naphthyl, C₁-C₁₀-Hydroxy-alkyl,
45 einen Aminoalkylenrest der allgemeinen Formel II

22



5

worin

10 R_4 für einen $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkylenrest und R_5 und R_6 , die gleich oder verschieden sind, für Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{10}$ -Hydroxyalkyl stehen,

einen Polyaminoalkylenrest der allgemeinen Formel III

15



20 worin die Reste R_4 jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste R_5 jeweils gleich oder verschieden sind, die Reste R_4 , R_5 und R_6 die vorstehenden Bedeutungen besitzen und m eine ganze Zahl von 1 bis 7 darstellt, oder

25 einen Polyoxyalkylenrest der allgemeinen Formel IV

30



worin die Reste R_4 jeweils gleich oder verschieden sind und die vorstehende Bedeutung besitzen, X für $\text{C}_1\text{-}\text{C}_6$ -Alkyl oder H steht und n eine ganze Zahl zwischen 1 und 30 darstellt,

35

bedeuten, oder worin R_2 und R_3 zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden, in dem noch weitere Heteroatome vorhanden sein können.

10. Verwendung der Poly-1-n-alkenamine der allgemeinen Formel I
40 gemäß Anspruch 9 als Additive in Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, insbesondere für Verbrennungsmotoren.

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 94/01113

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 5 C10L1/22 C10M133/54 C10M133/58 C10M133/04 C10M133/38
 C10L10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 5 C10L C10M C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 440 508 (EXXON) 7 August 1991 see page 3, line 45 - line 60 ---	1-5,7-10 6
Y	EP,A,0 244 616 (BASF) 11 November 1987 cited in the application see the whole document ---	6
A	US,A,3 565 804 (HONNEN ET AL.) 23 February 1971 see column 5, line 1 - line 31 ---	1-10
A	EP,A,0 268 214 (IDEMITSU KOSAN COMP.) 25 May 1988 cited in the application see the whole document -----	5

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

19 August 1994

Date of mailing of the international search report

31.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 94/01113

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0440508	07-08-91	US-A-	5225092	06-07-93
		AU-B-	636193	22-04-93
		AU-A-	7010791	15-08-91
		CN-A-	1053810	14-08-91
		JP-A-	4363125	16-12-92
		US-A-	5284595	08-02-94
		US-A-	5294234	15-03-94
EP-A-0244616	11-11-87	DE-A-	3611230	08-10-87
		JP-A-	62241992	22-10-87
		US-A-	4832702	23-05-89
US-A-3565804	23-02-71	DE-B-	1289355	12-06-75
		FR-A-	1492000	
		GB-A-	1094020	
		US-A-	3438757	15-04-69
		US-A-	3574576	13-04-71
		US-A-	3844958	29-10-74
EP-A-0268214	25-05-88	DE-A-	3772331	26-09-91
		JP-A-	1207248	21-08-89
		JP-B-	4057651	14-09-92
		US-A-	4814540	21-03-89

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna. Jds Aktenzeichen
PCT/EP 94/01113

A. KLASSEIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C10L1/22 C10M133/54 C10M133/58 C10M133/04 C10M133/38
C10L10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C10L C10M C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 440 508 (EXXON) 7. August 1991	1-5,7-10
Y	siehe Seite 3, Zeile 45 - Zeile 60 ---	6
Y	EP,A,0 244 616 (BASF) 11. November 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	6
A	US,A,3 565 804 (HONNEN ET AL.) 23. Februar 1971 siehe Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 31 ---	1-10
A	EP,A,0 268 214 (IDEMITSU KOSAN COMP.) 25. Mai 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	5

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31.08.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.O. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De La Morinerie, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat... des Aktenzeichen

PCT/EP 94/01113

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0440508	07-08-91	US-A-	5225092	06-07-93
		AU-B-	636193	22-04-93
		AU-A-	7010791	15-08-91
		CN-A-	1053810	14-08-91
		JP-A-	4363125	16-12-92
		US-A-	5284595	08-02-94
		US-A-	5294234	15-03-94
EP-A-0244616	11-11-87	DE-A-	3611230	08-10-87
		JP-A-	62241992	22-10-87
		US-A-	4832702	23-05-89
US-A-3565804	23-02-71	DE-B-	1289355	12-06-75
		FR-A-	1492000	
		GB-A-	1094020	
		US-A-	3438757	15-04-69
		US-A-	3574576	13-04-71
		US-A-	3844958	29-10-74
EP-A-0268214	25-05-88	DE-A-	3772331	26-09-91
		JP-A-	1207248	21-08-89
		JP-B-	4057651	14-09-92
		US-A-	4814540	21-03-89